

PCT/JP00/00977

09.03.00

REC'D 24 MARS 2000

WIPO

PCT

PA 202355

THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

February 03, 2000

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: 60/147,812

FILING DATE: *August 10, 1999*

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS

W. Montgomery
W. MONTGOMERY

Certifying Officer

66/01/80



PROVISIONAL APPLICATION COVER SHEET

Old S.N. 87901

Attn: Assistant Commissioner for Patents, Washington, DC 20231

1c538 U.S. PTO

60/147812

08/10/99

This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION under 37 CFR 1.53(c).

Docket Number	P55355	Type a plus sign (+) inside this box -->	+
INVENTOR(s)/APPLICANT(s)			
LAST NAME	FIRST NAME	MIDDLE INITIAL	RESIDENCE (CITY AND EITHER STATE OR FOREIGN COUNTRY)
OHGA, Kazuhiko			Oita-shi, Oita 870-0111 JAPAN
FUJIMOTO, Masayuki			Oita-shi, Oita 870-0111 JAPAN
TAJIMA, Tsuneo			Oita-shi, Oita 870-0111 JAPAN
UCHIDA, Hiroshi			Oita-shi, Oita 870-0111 JAPAN
TITLE OF THE INVENTION (280 characters max)			
METHOD FOR MANUFACTURING HYDROGENATED ESTER			
CORRESPONDENCE ADDRESS			
SUGHRUE, MION, ZINN, MACPEAK & SEAS, PLLC 2100 Pennsylvania Avenue, N.W. Washington, D.C. 20037-3202 U.S.A. Tel: (202) 293-7060 Fax: (202) 293-7860			
ENCLOSED APPLICATION PARTS (check all that apply)			
<input checked="" type="checkbox"/> Specification*	Number of Pages <u>24</u>	<input type="checkbox"/> Small Entity Statement	
<input type="checkbox"/> Japanese Language	Number of Claims <u>5</u>	<input type="checkbox"/> Other (specify)	
<input type="checkbox"/> Drawing(s)	Number of Sheets <u>0</u>		
METHOD OF PAYMENT (check one)			
<input checked="" type="checkbox"/> A check or money order is enclosed to cover the Provisional Application filing fees. The Office is also directed and authorized to charge or credit any difference or overpayment to Deposit Account No. 19-4880.		Provisional Application Filing Fee Amount \$150.00	
<input type="checkbox"/> The Commissioner is hereby authorized to charge filing fees and/or credit any difference or overpayment to Deposit Account No. 19-4880.			

The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government.

☒ No.

Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are:

Respectfully submitted, 	Date: August 10, 1999
Waddell A. Biggart Type or Printed Name	Registration No. 24,861

☐ Additional inventors are being named on separately numbered sheets attached hereto.

PROVISIONAL APPLICATION FILING ONLY

【書類名】 明細書

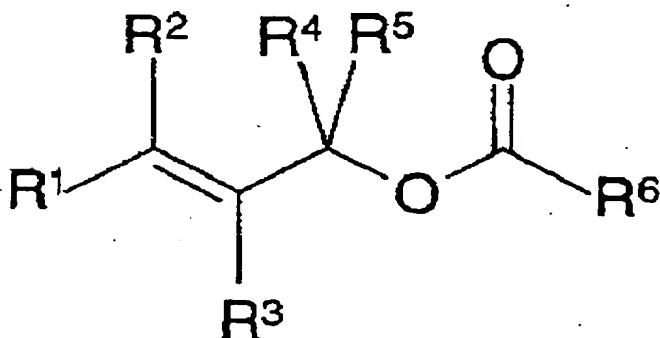
【発明の名称】 水素化エステルの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (1) で示されるアリル型エステルに対して水素化触媒を用いて水素化反応を行い対応する水素化エステルを製造する方法において、一般式 (1) で示されるアリル型エステルを含有する原料中に含まれるカルボン酸の濃度が 1 w t % 以下であることを特徴とする水素化エステルの製造方法。

一般式 (1)

【化 1】



(式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 は、炭素数 1 ~ 10 の任意のアルキル基または水素原子を表し、各々同一であっても異なってもよく、アルキル基は直鎖であっても分岐を有していてもよい。また、 R^6 は、炭素数 1 ~ 10 の任意のアルキル基であり、直鎖であっても分岐を有していてもよい。)

【請求項 2】 水素化触媒が、周期律表の 8 族元素、9 族元素、又は 10 族元素からなる群から選ばれる化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の水素化エステルの製造方法。

【請求項 3】 水素化触媒が、パラジウム、ロジウム、又はルテニウムの群から選ばれる化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 のいずれかに記載の水素化エステルの製造方法。

【請求項 4】 一般式 (1) で示されるアリル型エステルが、酢酸アリル、酢

酸クロチル、酢酸メタリル、プロピオン酸アリル、プロピオン酸クロチル、又はプロピオン酸メタリルよりなる群から選ばれた少なくとも一種のアリル型エステルであることを特徴とする請求項1～請求項3のいずれかに記載の水素化エステルの製造方法。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかの製造方法により製造することを特徴とする水素化エステル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アリル型エステルの水素化反応による水素化エステルの製造方法に関する。

【0002】

さらに詳しくは、アリル型エステルを水素化触媒を用いて水素化反応を行い対応する水素化エステルを製造する方法において、アリル型エステルを含有する原料中に含まれるカルボン酸を一定濃度以下にコントロールすることにより水素化分解反応を抑制した、効率的な水素化エステルの製造方法に関する。

なお、本明細書記載の「対応する水素化エステル」とは、原料として使用するアリル型エステルの水素化により生成するエステルを意味する。例えば、原料であるアリル型エステルとして酢酸アリルを使用する場合、対応する水素化エステルとは、酢酸n-プロピルを指す。

【0003】

【従来の技術】

従来から、飽和エステル類である酢酸n-プロピル、酢酸イソブチル、酢酸n-ブチルは溶剤や反応溶媒として多用され、工業上重要な化合物である。これらの飽和エステル類は、一般に、対応するアルコールとカルボン酸との縮合によるエステル化を介して製造される。しかし、エステル化反応系では、副生成物である水を系外に取り除かなければ、反応の平衡状態を生成物（エステル）側に傾けることができず、工業的に有利な原料転化率や反応速度を得ることは困難である

【0004】

この問題点を解決するために、例えば特開平5-194318号公報を始めとするさまざまな提案がなされている。しかし、当該公報にもあるようにアルコールとカルボン酸とのエステル化を介するカルボン酸エステルの工業的な製造方法には、他の反応系を介するより複雑な反応装置や反応工程を必要とする問題点がある。

【0005】

更に、アルコールとカルボン酸との縮合によるエステル化反応では、系内での水の生成が避けられない。しかしながら水の蒸発潜熱は他の有機化合物の蒸発潜熱に比べ極端に大きいので、水の蒸留分離にも多大のエネルギーを消費する等の困難もある。

【0006】

他方、アリル型エステルは、対応するアルケンとカルボン酸との酸化的カルボキシル化反応、アリル型クロリドと、カルボン酸やカルボン酸の塩の反応、アリル型アルコールとカルボン酸との縮合によるエステル化反応等を介して、工業的に生産することができる。

【0007】

特に、パラジウム触媒の存在下、対応するアルケン、酸素及びカルボン酸を気相で反応させることによってアリル型エステルを得ることが出来ることは良く知られており、多くの公知文献がある。例えば、特公昭44-29046号公報、特公昭48-23408号公報、特公昭50-28934号公報、特開平1-197457号公報を挙げる事ができる。

【0008】

従って、容易に入手できるアリル型エステルに対して水素化反応を行い、対応する水素化エステルを製造する方法が種々検討されてきた。例えば、特開平9-194427号公報によれば、ニッケル触媒を用いてアリル型エステルを水素化し、対応する水素化エステルを製造する方法が開示されている。

【0009】

しかし、この方法に代表されるアリル型エステルへの水素化反応による水素化エステルの製造においては、一般に対応するアルカンとカルボン酸とへの分解反応、すなわちアリル型エステルの水素化分解反応を伴うという問題点がある。

【0010】

なお、本明細書記載の「対応するアルケン」とは、アリル型エステルを酸化的カルボキシ化反応で生成する場合の原料であるアルケンを意味する。例えば、アリル型エステルが酢酸アリルの場合、対応するアルケンとは、プロピレンを指す。

また、本明細書記載の「対応するアルカン」とは、アリル型エステルの水素化反応の際に伴う水素化分解反応により生成するアルカンを意味する。例えば、アリル型エステルが酢酸アリルの場合、対応するアルカンとは、プロパンを指す。

【0011】

通常、飽和エステルを溶剤や反応溶媒として使用する場合には、飽和エステル中のカルボン酸濃度は50ppm以下のものが要求されており、水素化分解反応によるカルボン酸の発生量は製品品質上重要な問題である。

【0012】

しかしながら特開平9-194427号公報を始めとする公知文献では、アリル型エステルの水素化反応において、特にアリル型エステルを含有する原料中のカルボン酸含有量と対応する水素化エステルの収率や選択率について明記されたものはない。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、アリル型エステルの水素化反応による対応する水素化エステルを製造する際に、水素化分解によるカルボン酸の生成を抑制し、効率的な水素化エステルの製造方法を提供することを目的とするものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を行った。その結果、アリル型エステルを含有する原料中に含まれるカルボン酸の濃度が一定量を越えて存

在すると水素化分解反応が促進されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0015】

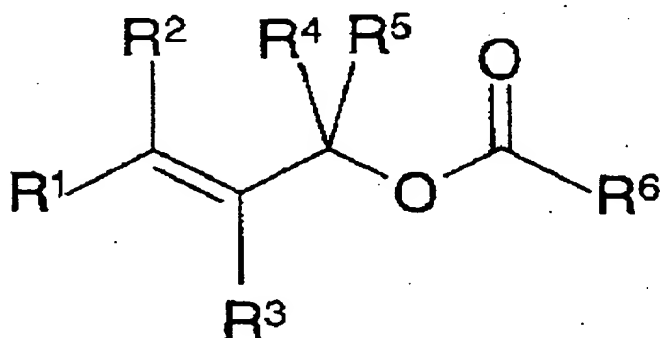
すなわち、本発明は、一般式（１）で示されるアリル型エステルに対して水素化触媒を用いて水素化反応を行い対応する水素化エステルを製造する方法において、一般式（１）で示されるアリル型エステルを含有する原料中に含まれるカルボン酸の濃度が１ｗｔ％以下であることを特徴とする水素化エステルの製造方法である。

【0016】

一般式（１）

【0017】

【化２】



【0018】

（式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 は、炭素数１～１０の任意のアルキル基または水素原子を表し、各々同一であっても異なってもよく、アルキル基は直鎖であっても分岐を有していてもよい。また、 R^6 は、炭素数１～１０の任意のアルキル基であり、直鎖であっても分岐を有していてもよい。）

【0019】

【発明の実施の形態】

以下に本発明について詳細に説明する。

【0020】

なお、本明細書記載の「アリル型エステルを含有する原料」とは、対応する水素化エステルの合成反応工程の原料として水素化反応に使用するために、リアクターに投入されるアリル型エステルを含有した液及び／またはガスから、窒素やアルカン等の不活性ガス及び水素ガスを除いたものを意味し、「アリル型エステルを含有する原料中に含まれるカルボン酸の濃度」とは、アリル型エステルを含有した液及び／またはガスから、窒素やアルカン等の不活性ガス及び水素ガスを除いたものに対するカルボン酸の濃度を意味する。例えば、リアクターに投入される液が酢酸アリル：酢酸n-プロピル=1:10 (wt/wt) 混合液の場合、「アリル型エステルを含有する原料」とは、酢酸アリル：酢酸n-プロピル=1:10 (wt/wt) 混合液を意味し、この場合のカルボン酸の濃度は酢酸アリル：酢酸n-プロピル=1:10 (wt/wt) 混合液に対するものである。

【0021】

また、組成物中の組成比を求める方法は、ガスクロマトグラフィーの内部標準法により行っている。

【0022】

アリル型エステルは、工業的には一般に以下の3つの方法のいずれかにより製造される。

【0023】

すなわち、第1の方法は対応するアルケン、酸素及びカルボン酸からなる混合ガスをパラジウム触媒の存在下で気相反応させる方法、第2の方法はアリル型クロリドとカルボン酸やカルボン酸の塩と反応させる方法、第3の方法はアリル型アルコールとカルボン酸との縮合によるエステル化反応により製造する方法である。

【0024】

本発明の原料に使用できるアリル型エステルは、前記の第1～第3のいずれの方法によって製造されたものであっても差し支えない。

【0025】

だが、前記第2の方法においては、酸成分としてカルボン酸のみならず塩酸の発生の可能性があり、また、塩素含有化合物は、水素化触媒の活性低下の要因になることがある。

【0026】

また、前記第3の方法では、副生成物である水を系外に取り除かなければ、反応の平衡状態を生成物（アリル型エステル）側に傾けることができず、工業的に有利な原料転化率や反応速度を得ることは困難である。そのため、エステル化反応を介するアリル型エステルの工業的な製造は、他の製造方法より複雑な反応装置や反応工程を必要とし、加えて、水の蒸留分離にも多大のエネルギーを消費する。

【0027】

これらのことを考慮すると、本方法が最も効果的なのは、対応するアルケン、酸素及びカルボン酸からなる混合ガスをパラジウム触媒の存在下で気相反応させることにより工業的に安価に製造できるアリル型エステルを用いた場合である。

【0028】

以下に対応するアルケン、酸素及びカルボン酸からなる混合ガスをパラジウム触媒の存在下で気相反応させることにより製造されたアリル型エステルを用いた場合の詳細な説明として、酢酸アリルを例に説明する。

【0029】

まず、プロピレン、酸素及び酢酸からなる混合ガスをパラジウム触媒の存在下、気相のまま通過させ、酢酸アリルを製造し、該酢酸アリルを水素化して酢酸n-プロピルを得る場合、原料となる可能性のある酢酸アリルを含有する液の抜き出し場所は大きく2つ考えられる。

【0030】

① プロピレン、酸素及び酢酸からなる混合ガスをパラジウム存在下、気相のまま通過させ酢酸アリルを合成する場合、得られた反応生成ガスを冷却して非凝縮成分と凝縮成分に分離し、その凝集成分である反応粗液を蒸留し、塔頂から酢酸アリルを得る。そして、塔底から得た酢酸は酢酸アリルの原料としてリサイクルされる。このとき、非凝集成分除去工程で酢酸アリルの蒸発を抑制するために

、スクラバーで酢酸を降らすことがある。

【0031】

② プロピレン、酸素及び酢酸からなる混合ガスをパラジウム存在下、気相のまま通過させ、酢酸アリルを合成する場合、得られた反応生成ガスを冷却して非凝縮成分と凝縮成分に分離し、その凝集成分である反応粗液をそのまま水との加水分解反応に使用し、アリルアルコールと酢酸を得る。このとき加水分解反応は平衡反応であるので、酢酸アリルは残存する。よって、加水分解反応後の反応粗液を蒸留し、塔頂からアリルアルコール、酢酸アリル及び水の共沸組成物を得る。そして、塔底から得た酢酸は酢酸アリルの原料としてリサイクルされる。塔頂からのアリルアルコール、酢酸アリル及び水の共沸組成物は冷却して油相と水相を相分離させ、油相から酢酸アリルを得る。

【0032】

前記2つの方法のどちらの場合にも、蒸留する反応粗液には多量の酢酸が混在しているので、その運転条件によっては、得られた酢酸アリル中に酢酸が不純物として混入することが起こり得る。

【0033】

本発明は、このように、アリル型エステルを含有する原料中のカルボン酸が一定濃度を越えて含まれていると、水素化分解反応が促進される知見に基づいてなされた。

【0034】

アリル型エステルを含有する原料中のカルボン酸濃度と、アリル型エステルの水素化反応での副生成物である対応するカルボン酸の選択率との関係について検討した結果、カルボン酸濃度が高くなると水素化反応によるカルボン酸の選択率も高くなることが判明した。さらに、場合によっては水素化反应用触媒の活性の低下につながる恐れもある。

【0035】

これらの点から、アリル型エステルを含有する原料中のカルボン酸濃度が1 wt %以下ならば、アリル型エステルの水素化反応での水素化分解によるカルボン酸への選択率を低く押さえることが出来ることを見出した。カルボン酸濃度は好

ましくは0.5wt%以下であり、より好ましくは、0.3wt%以下である。

【0036】

アリル型エステルを含有する原料中のカルボン酸濃度と水素化分解反応の起こり易さの理論的解釈は現在のところはっきりとは解明されていないが、触媒上で水素化分解反応が起きる場合には、触媒上のラジカル開裂反応、 S_N1 イオン反応、 S_Ni 型反応または S_N2 型反応のいずれかの機構が主として、または2種以上の機構が並行して進行すると推測される。このとき、アリル型エステルを含有する原料中にカルボン酸が多く存在すると、カルボン酸がアリル型エステルの酸素に吸着あるいは結合し、アルケニル基の末端炭素（エステルの酸素と結合している炭素）とエステルの酸素との間のC—O結合間の電子密度が減少することになり、その結果、ラジカル開裂反応も、 S_Ni 型反応もまた S_N2 型反応もおこりやすくなり、水素化分解の割合が多くなることが推測される。

【0037】

パラジウム触媒の存在下、プロピレン、酸素及び酢酸を気相で反応させることによって得られる酢酸アリル中の酢酸濃度を減少させる方法としては、前記①または②で得られた酢酸アリルを再蒸留し酢酸を除去するか、または、活性アルミナや活性炭中を流通させ吸着させることによって酢酸を除去する等の方法を用いることができる。

【0038】

アリル型エステルの製造触媒としては、対応するアルケン、酸素、カルボン酸から気相でアリル型エステルを製造することのできる一般的なパラジウム触媒を使用することができる。

【0039】

さらに好ましくは、パラジウム触媒にアルカリ金属のカルボン酸塩を添加したものを使用するのが良い。

【0040】

また、アリル型エステルの製造は、触媒を適当な反応器に充填し100℃～300℃、好ましくは、120℃～200℃の温度で、反応圧力は常圧～3.0MPa（ゲージ圧）、好ましくは0MPa～1.0MPa（ゲージ圧）の圧力下で

反応を行う。供給されるカルボン酸は、アリル型エステルに使用された量と工程中の損失量に相当する量のみを新しく追加して所望の反応仕込み組成にする。

【0041】

原料ガスの組成は幅広く変えられるが爆発範囲外で行うのが好ましい。

【0042】

また、希釈ガスとして窒素などの不活性ガスを用いてもよく、さらにプロパン等の飽和炭化水素が存在していても良い。

【0043】

アリル型エステル製造用の反応装置の構造形式は、「反応工学」（橋本健治著（株）培風館 1979年発行）に記載されているように、固定層型反応装置、移動層型反応装置、流動層型反応装置等の使用が可能であるが、耐食性を有する反応管に前述の触媒を充填した固定層型反応装置を採用することが実用上有利である。

【0044】

アリル型エステルの加水分解反応は、酸触媒や酸性イオン交換樹脂を用いて、公知の方法により行うことができる。

【0045】

本発明のアリル型エステルから対応する水素化エステルを製造する際に使用される触媒は、周期律表（国際純正及び応用化学連合無機化学命名法改訂版（1989年）による、以下同じ）の8族元素、9族元素、又は10族元素の中から選ばれる元素が好ましい。周期律表の8族元素、9族元素、又は10族元素の中から選ばれる元素の具体例としては、例えば、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム又は白金を挙げることができる。好ましい元素としては、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、ニッケル、なかでもパラジウム、ロジウム、ルテニウムが好ましい。

【0046】

これらの周期律表の8族元素、9族元素、又は10族元素の中から選ばれる元素成分の原料化合物としては、硝酸、硫酸、塩酸等の鉍酸塩が一般的であるが、酢酸等の有機酸塩、水酸化物、酸化物または錯塩などを使用することもできる。

具体的には、鉄化合物としては、 FeCl_2 、 FeCl_3 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 FeSO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 等の無機化合物、 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CHOHCOO})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 等の有機化合物が挙げられる。ルテニウム化合物としては、 RuCl_3 等の無機化合物、 $\text{Ru}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 等の有機化合物、ペンタアンミンルテニウムクロリド、トリルテニウムドデカルボニル等の配位化合物が挙げられる。オスmium化合物としては、 OsCl_3 等の無機化合物が挙げられる。コバルト化合物としては、 CoCl_2 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 CoSO_4 等の無機化合物、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 等の有機化合物が挙げられる。ロジウム化合物としては、 RhCl_3 、 $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$ 等の無機化合物、 $\text{Rh}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 等の有機化合物、テトラロジウム(III)ドデカルボニル等の配位化合物が挙げられる。イリジウム化合物としては、 IrCl_3 、 IrCl_4 等の無機化合物が挙げられる。ニッケル化合物としては、 NiCl_2 、 NiSO_4 等の無機化合物、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 等の有機化合物が挙げられる。パラジウム化合物としては、 PdCl_2 、 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 、 Pd_2SO_4 、 Na_2PdCl_4 等の無機化合物、 $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 等の有機化合物、テトラアンミンパラジウム(II)クロリド等の配位化合物が挙げられる。白金化合物としては、 K_2PtCl_4 、 PtCl_2 等の無機化合物、 $\text{Pt}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 等の有機化合物を挙げる事ができる。これらの中で、好ましい金属化合物は、ルテニウム化合物、ロジウム化合物、パラジウム化合物である。

【0047】

本発明のアリル型エステルから対応する水素化エステルを製造する際に使用される水素化触媒は、元素単独でも、担体に担持してもよい。担体を使用する場合の担体としては通常担体として用いられる多孔質物質であれば特に制限はない。好ましくは具体例として、シリカ(SiO_2)、アルミナ(Al_2O_3)、酸化チタン(TiO_2)、珪藻土、カーボンまたはこれらの混合物等を挙げる事ができる。

【0048】

特に成形した担体上に担持された周期律表の8族元素、9族元素、10族元素の中から選ばれる金属が有利である。その中でも特に、アルミナ担体上に担持された周期律表の8族元素、9族元素、10族元素の中から選ばれる金属が好ましく、さらに周期律表の8族元素、9族元素、10族元素の中から選ばれる金属はパラジウム、ロジウム、ルテニウムであることが好ましい。

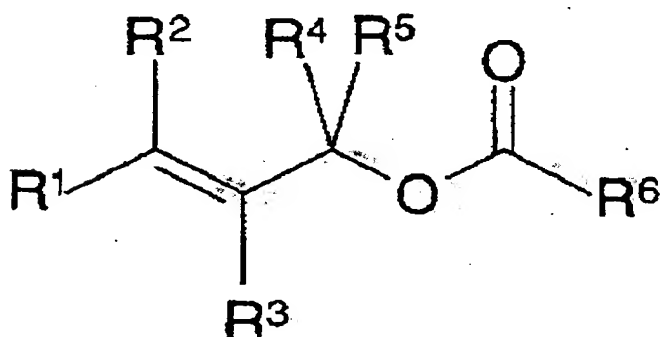
【0049】

本発明の水素化エステルの製造方法では、下記一般式(1)で示されるアリル型エステルを原料として使用することができる。

一般式(1)

【0050】

【化3】



【0051】

(式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 は、炭素数1～10の任意のアルキル基または水素原子を表し、各々同一であっても異なってもよく、アルキル基は直鎖であっても分岐を有していてもよい。また、 R^6 は、炭素数1～10の任意のアルキル基であり、直鎖であっても分岐を有していてもよい。)

【0052】

本発明で最も好ましく使用できるアリル型エステルとしては、 R^1 , R^2 , R^3

、 R^4 、 R^5 がすべて水素原子であるアリルエステル、 R^3 がメチル基であり R^1 、 R^2 、 R^4 及び R^5 がすべて水素原子であるメタリルエステル、 R^1 がメチル基であり R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 がすべて水素原子であるクロチルエステルが挙げられる。具体的には、酢酸アリル、プロピオン酸アリル、酢酸メタリル、プロピオン酸メタリル、酢酸クロチル、プロピオン酸クロチル等が好ましく、特に好ましくは、酢酸アリル、酢酸メタリルである。

【0053】

本発明のアリル型エステルから対応する水素化エステルを製造する水素化反応の際の反応温度は、 0°C ～ 200°C の範囲が好ましく、 40°C ～ 150°C の範囲が特に好ましい。反応が 0°C 未満では十分な反応速度が得られず、また 200°C を越えると水素化分解が進行しやすくなる恐れがあり、いずれも好ましくない。

【0054】

なお、本明細書で、アリル型エステルから対応する水素化エステルを製造するときに記載した反応温度の定義は、水素化反応時の反応器内の任意の場所の温度である。例えば、断熱式の液相反応の場合には、水素化に伴う発熱量が大きいいため、反応器入口と反応器出口の温度は大きく異なるが、この場合には、反応器入口から反応器出口までのすべての場所のいずれかの温度を指す。

【0055】

本発明のアリル型エステルから水素化エステルを製造する際の反応形態は、気相反応、液相反応のいずれでも可能である。気相反応の場合の反応装置の構造形式は、「反応工学」（橋本健治著（株）培風館 1979年発行）に記載されているように、固定層型反応装置、移動層型反応装置、流動層型反応装置等の使用が可能であるが、固定層反応装置が最も一般的である。液相反応の場合の反応装置の構造形式は、「工業反応装置—選定・設計・実例—」（橋本健治編（株）培風館 1984年発行）に記載されているように固定層型、流動層型、攪拌槽型等の反応装置が使用可能であるが、固定層型反応装置が好ましい。固定層型反応装置を用いた気液2相流の流体を流す場合には、原料の気体と液体の流れ方から、気液向流、気液下向並流、気液上向並流の3つの方式に分けられ、本発明では、そのいずれも使用可能であるが、好ましいのは気液下向並流式である。

【0056】

しかし、温度が低い方が水素化分解反応を抑制できることや水素化に伴う発熱量が極めて大きい（酢酸アリル 1 Kg の水素化に伴う発熱量が、1607 KJ である）ことを考慮すると、気相反応の場合には、空時収率を極端に高くすると、それに伴う発熱量の増加により反応器内の温度が上昇し、水素化分解反応が加速してしまう恐れがあるので、冷却等による温度制御が必要になる。また、0.8 MPa（ゲージ圧）以上の加圧条件ではアリル型エステルの沸点が常圧に比べ高くなるので、気相反応を行おうとすると、反応系内の温度が200℃を越えて高くなることになり、好ましくない。上記のことを考慮すると、水素化分解を抑制しつつ空時収率を高くするには気液2相流の液相反応の方が好ましい。

【0057】

反応圧力は、気相反応の場合は常圧でも十分な活性が得られる。このため常圧で実施するのが好ましい。しかし、アリル型エステルが200℃以下の温度で気化できる程度の加圧であれば、加圧条件で反応を加速することも可能である。一方、気液2相流の液相反応の場合は溶存水素濃度を確保するために、通常は加圧が必要となる。この場合の反応圧力は、0.05 MPa～10 MPa（ゲージ圧）の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは0.3 MPa～5 MPa（ゲージ圧）の範囲である。0.05 MPa（ゲージ圧）未満では、反応が十分に促進されず、一方10 MPa（ゲージ圧）を越えると、水素化分解反応の選択性が大きくなり好ましくない。気液2相流の液相反応で反応器内の水素濃度を十分に確保するためには、原料の気体と液体の流れ方は前記したように気液下向並流方式が好ましい。

【0058】

本発明の水素化エステルの製造方法において、反応系の供給ガスは、水素を含み、さらに必要に応じて窒素または希ガスなどを希釈ガスとして使用することもできる。

【0059】

本発明の水素化エステルの製造方法を実施するにあたり、原料の水素ガスに特に制限はない。通常市販されているものでよいが、一般には高純度のものを用い

ることが好ましい。また、供給する水素ガスの量には、特に制限はないが、通常はアリル型エステルから対応する水素化エステルを製造するのに必要な水素ガスの理論量以上であることが好ましい。一般には理論量の1.0倍～3.0倍の範囲であることが好適であり、さらに好ましくは、理論量の1.1倍～2.0倍の範囲である。理論量の水素ガスの供給量では、水素化分解反応等の副反応等が起こった場合に水素が不足する恐れがあり好ましくない。また、水素ガスの供給量が、極端に多すぎると、経済的に好ましくない。

【0060】

本発明による製造方法によれば、アリル型エステルを、水素化触媒を用いて水素化反応を行い、対応する水素化エステルを製造する際に、アリル型エステルを含有する原料中に含まれるカルボン酸濃度を一定値以下に抑えることにより、水素化分解反応を抑制できるため、対応する水素化エステルを工業的に有利に製造することが可能である。

【0061】

【実施例】

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。なお、実施例及び比較例中の転化率、選択率、収率の定義は下記式による。

【0062】

$$\text{転化率 (\%)} = \frac{\text{反応で消費されたアリル型エステルのモル数}}{\text{反応器に仕込まれたアリル型エステルのモル数}} \times 100$$

$$\text{選択率 (\%)} = \frac{\text{生成した水素化エステルまたは副生成物のモル数}}{\text{反応で消費されたアリル型エステルのモル数}} \times 100$$

$$\text{収率 (\%)} = \frac{\text{生成した水素化エステルのモル数}}{\text{反応で消費されたアリル型エステルのモル数}} \times 100$$

$$\text{収率 (\%)} = \frac{\text{反応器に仕込まれたアリル型エステルのモル数}}{\text{反応器に仕込まれたアリル型エステルのモル数}} \times 100$$

各組成物の各組成比は、ガスクロマトグラフィーにより求めた。そのときの測定条件を以下に示す。

【0063】

機器；GC-14B（島津科学（株）製）

検出器；水素炎イオン化検出器

測定方法；内部標準法（内標物質：酢酸n-ブチル）

インジェクション温度 200℃、

昇温条件：40℃で10分間保持し、その後10℃/分で昇温し、

150で10分保持する。

使用カラム；DB-WAX（J&W社製）、長さ3m

【0064】

実施例1

パラジウム、酢酸カリウムをシリカ（表面積96m²/g，細孔容積0.78ml/g，平均細孔半径15nm，高密度540g/l）に担持させた粒径5mmの触媒1lを直径27mmを有するステンレス製の反応器に充填し、仕込みガス組成がプロピレン12mol%、酸素7.5mol%、酢酸9.0mol%、希釈ガス71.5mol%になるように調整し、145℃に加熱した触媒上に空間速度1800/hrになるように供給し反応圧力0.4MPa（ゲージ圧）で反応させた。

【0065】

得られた反応生成ガスを冷却して非凝縮成分と凝縮成分に分離し、反応粗液を蒸留し、塔頂から次の組成物（以下、「組成物A」と記す。）を得た。

組成物A

酢酸アリル 97.7wt% アリルアルコール 0.1wt%

酢酸	2. 0 wt %	その他	0. 2 wt %
----	-----------	-----	-----------

活性アルミナ（富田製薬株式会社製 商品名：トミタ A 6 1）500 ml を直径 100 mm を有するガラス製の反応器に充填し、これに組成物 A を空間速度 1 / hr（即ち、500 ml / hr）で流通して、以下の組成の混合物（以下、「組成物 B」と記す。）を得た。

組成物 B

酢酸アリル	99. 6 wt %	アリルアルコール	0. 1 wt %
酢酸	0. 1 wt %	その他	0. 2 wt %

【0066】

次に、内径 20 mm ϕ のジャケット付きのステンレス製円筒型反応器に、担持型パラジウム触媒（アルミナ担体、直径 3 mm \times 3 mm ペレット、パラジウム含量 0. 3 %、比表面積 100 m² / g エヌイーケムキャット（株）製）130 ml を充填し、ジャケット温度を 90. 0 $^{\circ}$ C に設定し、反応器内の圧力を水素で 1. 0 MPa（ゲージ圧）に調節し、反応器の上部より、組成物 B 10 kg を 40 $^{\circ}$ C にし、550 ml / hr の速度で、また、水素を 18. 6 Nl / hr の速度で流通した。反応器出口（触媒層の底部）の温度は 90. 5 $^{\circ}$ C であった。反応器出口の液を凝縮し 10 kg の液を得た。この液をガスクロマトグラフィーにて分析した結果、酢酸アリルの転化率は 100. 0 %、酢酸 n-プロピルの選択率は 99. 2 %、酢酸 n-プロピルの収率は 99. 2 % であり、また、酢酸の選択率は 0. 7 % であった。

【0067】

実施例 2

パラジウム、酢酸カリウムをシリカ（表面積 96 m² / g、細孔容積 0. 78 ml / g、平均細孔半径 15 nm、高密度 540 g / l）に担持させた粒径 5 mm の触媒 1 l を直径 27 mm を有するステンレス製の反応器に充填し、仕込みガス組成がプロピレン 12 mol %、酸素 7. 5 mol %、酢酸 9. 0 mol %、

希釈ガス 7 l. 5 mol % になるように調整し、145℃に加熱した触媒上に空間速度 1800/h r になるように供給し反応圧力 0.4 MPa (ゲージ圧) で反応させた。

【0068】

得られた反応生成ガスを冷却して非凝縮成分と凝縮成分に分離し、凝集成分に水を加え、これを酸性イオン交換樹脂 500 ml を用い、空間速度 1/h r (即ち、500 ml/h r) で流通し、酢酸アリルの一部をアリルアルコールとし、加水分解反応後、反応粗液を蒸留し、塔頂からアリルアルコール、酢酸アリル及び水を主成分とする組成物を得る。塔頂からのアリルアルコール、酢酸アリル及び水を主成分とする組成物は冷却して油相と水相を相分離させ、油相から次の組成物 (以下、「組成物 C」と記す。) を得た。

組成物 C

酢酸アリル	97.1 wt %	アリルアルコール	0.5 wt %
酢酸	2.0 wt %	水分	0.2 wt %
その他	0.2 wt %		

【0069】

活性アルミナ (富田製薬株式会社製 商品名: トミタ A61) 500 ml を直径 100 mm を有するガラス製の反応器に充填し、これに組成物 C を空間速度 1/h r (即ち、500 ml/h r) で流通して、以下の組成の混合物 (以下、「組成物 D」と記す。) を得た。

組成物 D

酢酸アリル	99.2 wt %	アリルアルコール	0.4 wt %
酢酸	0.2 wt %	水分	0.1 wt %
その他	0.1 wt %		

次に、内径 20 mm φ のジャケット付きのステンレス製円筒型反応器に、担持

型ロジウム触媒（アルミナ担体、直径3 mm×3 mmペレット、ロジウム含量0.5%、比表面積100 m²/g エヌイーケムキャット（株）製）130 mlを充填し、ジャケット温度を90.0℃に設定し、反応器内の圧力を水素で1.0 MPa（ゲージ圧）に調節し、反応器の上部より、組成物D 10 kgを40℃にし、550 ml/hrの速度で、また、水素を18.6 Nl/hrの速度で流通した。反応器出口（触媒層の底部）の温度は90.5℃であった。反応器出口の液を凝縮し10 kgの液を得た。この液をガスクロマトグラフィーにて分析した結果、酢酸アリルの転化率は100.0%、酢酸n-プロピルの選択率は99.1%、酢酸n-プロピルの収率は99.1%であり、また、酢酸の選択率は0.8%であった。

【0070】

実施例3

内径20 mmφのジャケット付きのステンレス製円筒型反応器に、担持型ルテニウム触媒（アルミナ担体、直径3 mm×3 mmペレット、ルテニウム含量0.5%、比表面積100 m²/g エヌイーケムキャット（株）製）130 mlを充填し、ジャケット温度を90.0℃に設定し、反応器内の圧力を水素で2.0 MPa（ゲージ圧）に調節し、反応器の上部より、前記組成物B 10 kgを40℃にし、550 ml/hrの速度で、また、水素を18.6 Nl/hrの速度で流通した。反応器出口（触媒層の底部）の温度は90.5℃であった。反応器出口の液を凝縮し10 kgの液を得た。この液をガスクロマトグラフィーにて分析した結果、酢酸アリルの転化率は99.8%、酢酸n-プロピルの選択率は99.0%、酢酸n-プロピルの収率は98.8%であり、また、酢酸の選択率は0.9%であった。

【0071】

実施例4

パラジウム、酢酸カリウムをシリカ（表面積96 m²/g、細孔容積0.78 ml/g、平均細孔半径15 nm、嵩密度540 g/l）に担持させた粒径5 mmの触媒1 lを直径27 mmを有するステンレス製の反応器に充填し、仕込みガス組成がイソブテン12 mol%、酸素7.5 mol%、酢酸9 mol%、希釈

ガス71. 5 mol %になるように調整し、145℃に加熱した触媒上に空間速度1800/hrになるように供給し反応圧力0.4 MPa（ゲージ圧）で反応させた。

【0072】

得られた反応生成ガスを冷却して非凝縮成分と凝縮成分に分離し、反応粗液を蒸留し、塔頂から次の組成物（以下、「組成物E」と記す。）を得た。

組成物E

酢酸メタリル	97.7 wt %	アリルアルコール	0.1 wt %
酢酸	2.0 wt %	その他	0.2 wt %

活性アルミナ（富田製薬株式会社製 商品名：トミタA61）500 mlを直径100 mmを有するガラス製の反応器に充填し、これに組成物Eを空間速度1/h r（即ち、500 ml/h r）で流通して、以下の組成の混合物（以下、「組成物F」と記す。）を得た。

組成物F

酢酸メタリル	99.6 wt %	アリルアルコール	0.1 wt %
酢酸	0.1 wt %	その他	0.2 wt %

次に、内径20 mmφのジャケット付きのステンレス製円筒型反応器に、担持型パラジウム触媒（アルミナ担体、直径3 mm×3 mmペレット、パラジウム含量0.3%、比表面積100 m²/g エヌイーケムキャット（株）製）130 mlを充填し、ジャケット温度を90.0℃に設定し、反応器内の圧力を水素で1.0 MPa（ゲージ圧）に調節し、反応器の上部より、組成物F 10 kgを40℃にし、550 ml/h rの速度で、また、水素を18.6 Nl/h rの速度で流通した。反応器出口（触媒層の底部）の温度は90.5℃であった。反応器出口の液を凝縮し10 kgの液を得た。この液をガスクロマトグラフィーにて分析した結果、酢酸メタリルの転化率は100.0%、酢酸イソブチルの選択率は

99.0%、酢酸イソブチルの収率は99.0%であり、また、酢酸の選択率は0.8%であった。

【0073】

比較例 1

内径20mmφのジャケット付きのステンレス製円筒型反応器に、担持型パラジウム触媒（アルミナ担体、直径3mm×3mmペレット、パラジウム含量0.3%、比表面積100m²/g エヌイーケムキャット（株）製）130mlを充填し、ジャケット温度を90.0℃に設定し、反応器内の圧力を水素で1.0MPa（ゲージ圧）に調節し、反応器の上部より、前記組成物A10kgを40℃にし、550ml/hrの速度で、また、水素を18.6Nl/hrの速度で流通した。反応器出口（触媒層の底部）の温度は90.5℃であった。反応器出口の液を凝縮し10kgの液を得た。この液をガスクロマトグラフィーにて分析した結果、酢酸アリの転化率は99.9%、酢酸n-プロピルの選択率は97.0%、酢酸n-プロピルの収率は96.9%であり、また、酢酸の選択率は2.9%であった。

【0074】

比較例 2

内径20mmφのジャケット付きのステンレス製円筒型反応器に、担持型ロジウム触媒（アルミナ担体、直径3mm×3mmペレット、ロジウム含量0.3%、比表面積100m²/g エヌイーケムキャット（株）製）130mlを充填し、ジャケット温度を90.0℃に設定し、反応器内の圧力を水素で1.0MPa（ゲージ圧）に調節し、反応器の上部より、前記組成物C10kgを40℃にし、550ml/hrの速度で、また、水素を18.6Nl/hrの速度で流通した。反応器出口（触媒層の底部）の温度は90.5℃であった。反応器出口の液を凝縮し10kgの液を得た。この液をガスクロマトグラフィーにて分析した結果、酢酸アリの転化率は99.9%、酢酸n-プロピルの選択率は97.0%、酢酸n-プロピルの収率は96.9%であり、また、酢酸の選択率は2.9%であった。

【0075】

比較例 3

内径 20 mm ϕ のジャケット付きのステンレス製円筒型反応器に、担持型ルテニウム触媒（アルミナ担体、直径 3 mm \times 3 mm ペレット、ルテニウム含量 0.5 %、比表面積 100 m²/g エヌイーケムキャット（株）製）130 ml を充填し、ジャケット温度を 90.0 $^{\circ}$ C に設定し、反応器内の圧力を水素で 1.0 MPa（ゲージ圧）に調節し、反応器の上部より、前記組成物 A 10 kg を 40 $^{\circ}$ C にし、550 ml/h r の速度で、また、水素を 18.6 Nl/h r の速度で流通した。反応器出口（触媒層の底部）の温度は 90.5 $^{\circ}$ C であった。反応器出口の液を凝縮し 10 kg の液を得た。この液をガスクロマトグラフィーにて分析した結果、酢酸アリの転化率は 99.7 %、酢酸 n-プロピルの選択率は 97.0 %、酢酸 n-プロピルの収率は 96.7 % であり、また、酢酸の選択率は 29 % であった。

【0076】

比較例 4

内径 20 mm ϕ のジャケット付きのステンレス製円筒型反応器に、担持型パラジウム触媒（アルミナ担体、直径 3 mm \times 3 mm ペレット、パラジウム含量 0.3 %、比表面積 100 m²/g エヌイーケムキャット（株）製）130 ml を充填し、ジャケット温度を 90.0 $^{\circ}$ C に設定し、反応器内の圧力を水素で 1.0 MPa（ゲージ圧）に調節し、反応器の上部より、前記組成物 E 10 kg を 40 $^{\circ}$ C にし、550 ml/h r の速度で、また、水素を 18.6 Nl/h r の速度で流通した。反応器出口（触媒層の底部）の温度は 90.5 $^{\circ}$ C であった。反応器出口の液を凝縮し 10 kg の液を得た。この液をガスクロマトグラフィーにて分析した結果、酢酸メタリルの転化率は 99.9 %、酢酸イソブチルの選択率は 97.0 %、酢酸イソブチルの収率は 96.9 % であり、また、酢酸の選択率は 29 % であった。

【0077】

【発明の効果】

上記の実施例 1 と比較例 1、実施例 2 と比較例 2、実施例 3 と比較例 3 及び実

施例 4 と比較例 4 を比較すると、本発明の製造方法が、水素化分解反応を抑制し、その結果対応する水素化エステルが高収率で得られることは明らかである。

【 0 0 7 8 】

すなわち、アリル型エステルを水素化触媒を用いて水素化反応を行い対応する水素化エステルを製造する方法において、アリル型エステルを含有する原料中に含まれるカルボン酸の濃度を 1 w t % 以下にすることにより、水素化分解反応を抑制し、水素化エステルが高収率で得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 アリル型エステルの水素化反応において、水素化分解によるカルボン酸の生成を抑制する方法。

【解決手段】 アリル型エステルを含有する原料中に含まれるカルボン酸の濃度を、1 w t %以下にすることを特徴とする水素化エステルの製造方法の提供。

2014-07-03 09:40:00